ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

Présentées et soutenues à l'École supérieure de Pharmacie,

Le *août* 1868,

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1re classe,

PAR

GUSTAVE-NAPOLÉON LEBLANC

Né à Saint-Crépin-aux-Bois (Oise).

ACIDES ORGANIQUES





PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
Chatin, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	....	Chimie inorganique.
BERTHELOT	....	Chimie organique.
LECANU	....	Pharmacie.
CHEVALLIER	....	Pharmacie.
CHATIN	....	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS.		Zoologie.
N..	....	Toxicologie.
BUIGNET	....	Physique.
PLANCHON	....	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Régnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.—*L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MOM BEAU-PÈRE ET MA BELLE-MÈRE

A MON ONCLE ET MA TANTE

A MON BEAU-FRÈRE ET MA BELLE-SŒUR

A M. L'ABBÉ PILLON

CURÉ DE NOTRE-DAME DU THIL

A M. DUCOM

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL LARIBOISIÈRE
PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

SYNTHÈSE

JALAP.

I. Poudre de jalap.

Jalap officinal	200

II. Teinture de jalap.

Racine de jalap	200
Alcool à 60°	1000

III. Eau-de-vie allemande.

Racine de jalap	80
Racine de turbith	10
Scammonée d'Alep	20
Alcool à 60°	900

IV. Résine de jalap.

Racine de jalap concassée	1000
Alcool à 90°	6000

V. Emulsion de résine de jalap.

Résine de jalap	1
Sucre blanc	60
Eau de fleur d'oranger	20
Jaune d'œuf	nº 1

ACIDES VÉGÉTAUX.

I. Vinaigre radical.

Acétate de cuivre cristallin	1000

II. Acide oxalique.

Sucre blanc	200
Acide nitrique	1200

III. Acide benzoïque (par voie humide).

Benjoin en poudre	2000
Chaux éteinte	1000
Acide chlorhydrique	500

IV. Acide benzoïque (par sublimation).

Benjoin amygdaloïde	1000
Sable fin	1000

V. Acide tannique.

Noix de galle en poudre fine	250
Ether sulfurique pur	1500
Alcool à 90°	75

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

JALAP

Jalap tubéreux officinal (Exogonium purga-Convolvulacées).—Tubercule radical.

Le vrai jalap est plus ou moins arrondi, du volume d'une noix à celui du poing et plus; à part les incisions qu'on a pratiquées aux gros tubercules pour en faciliter la dessiccation, il présente peu de plis profonds, et sa surface est seulement réticulée et d'un gris foncé, sur lequel se dessinent les petites arêtes du réseau, blanchies par le frottement.

La coupe transversale est d'un gris cendré au centre, plus foncée et présentant quelques cercles concentriques vers la circonférence; on n'y aperçoit aucune fibre ligneuse.

Ce jalap est dur, pesant, d'une odeur toute spéciale et d'une saveur âcre et strangulante. Il contient 15 à 18 °/₀ de résine.

POUDRE DE JALAP.

(Pulvis jalapæ.)

Jalap tubéreux.................	200

Concassez et faites sécher à l'étuve; pilez dans un mortier, et passez la poudre à travers un tamis de soie fin.

On ne laisse pas de résidu.

La poudre de jalap est d'un gris prononcé, d'une odeur spéciale un peu nauséeuse, d'une saveur très-âcre.

TEINTURE DE JALAP.

(Tinctura de Jalapâ.)

Résine de jalap..................	200
Alcool à 60°.....................	1000

Faites macérer pendant dix jours; passez avec expression; filtrez.

EAU DE VIE ALLEMANDE.

(Tinctura purgans.)

Racine de jalap.	80
Racine de turbith.	10
Scammonée d'Alep..	20
Alcool à 60°.	960

Faites macérer dix jours; filtrez.

RÉSINE DE JALAP (*resina jalapæ*).

Racine de jalap concassée....	1000
Alcool à 90°.................	6000

Placez le jalap sur un tamis de crin, et faites-le macérer ainsi

pendant deux jours dans de l'eau, afin d'en retirer les principes solubles dans ce liquide ; exprimez fortement.

Mettez le marc en eontact avec les 2 tiers de l'alcool; laissez macérer pendant quatre jours ; passez avec expression, et répétez la même opération avee le restant de l'alcool. Réunissez les dissolutions alcooliques, et après les avoir distillées pour en retirer la partie spiritueuse, versez le résidu de la distillation dans l'eau bouillante. Laissez reposer, déeantez et lavez la résine précipitée, jusqu'à ee que l'eau de lavage en sorte incolore ; distribuez la résine sur des assiettes et faites séeher à l'étuve.

ÉMULSION DE RÉSINE DE JALAP.

(Emulsio cum resinâ jalapæ).

Résine de jalap.................	1
Sucre blanc....................	60
Eau de fleurs d'oranger.........	20
Eau commune.................	120
Jaune d'œuf...................	n° 1

Triturez la résine de jalap avec une petite partie du suere pour la réduire en poudre très-fine ; ajoutez peu à peu le jaune d'œuf, et triturez pendant longtemps pour diviser parfaitement la résine ; alors ajoutez le reste du sucre et l'eau par petites portions.

ACIDES ORGANIQUES

Avant de faire la monographie des acides oxalique, benzoïque et tannique, je crois qu'il ne sera pas sans intérêt de présenter quelques considérations générales sur les acides organiques. Cette classe de corps est en effet une des plus importantes de la chimie. Il n'en existe pas qui soit plus répandue dans les êtres organisés, que l'on en retire plus facilement, et que l'on ait reproduit artificiellement en aussi grand nombre. Aussi, pour ces raisons, et à cause de leurs applications industrielles et médicales, les acides tiennent-ils le premier rang parmi les substances organiques.

J'aurais voulu pouvoir traiter cette intéressante question avec tous les détails qu'elle embrasse; mais le temps ne me le permettant pas, je me bornerai à définir les acides, à expliquer en quelques mots ce qu'on entend par leur basicité, à donner leurs propriétés les plus importantes, à exposer les méthodes de préparation les plus générales et à rappeler les principes de classification, en passant rapidement en revue les groupes les plus importants; en un mot, à esquisser à grand traits leur physionomie d'ensemble.

Définition. — Les acides organiques, si différents des acides minéraux par leur composition, s'en rapprochent par leurs propriétés fondamentales. Ce qui les caractérise essentiellement, c'est leur aptitude à s'unir aux bases pour former des sels. Un acide organique est donc *un principe immédiat doué de la faculté de neutraliser les bases pour former des sels.*

Par conséquent, en faisant l'étude de ces acides, il faut avant tout rechercher la manière dont ils se comportent avec les bases.

Or, d'après les observations de M. Liebig, les acides organiques peuvent être monobasiques, bibasiques et tribasiques, comme M. Graham l'avait démontré déjà pour l'acide phosphorique.

Basicité. — Il importe de bien comprendre ce que signifie ce terme; la basicité est la propriété fondamentale des acides; c'est sur elle que la plupart des chimistes ont établi leur classification, et souvent il suffit de connaître la puissance de saturation d'un acide pour savoir dans quelle classe il faut le ranger et deviner *a priori* ses propriétés principales.

Voici donc en quelques mots l'explication de ce qu'on entend par la basicité d'un acide.

Dans la théorie des équivalents, un acide est dit monobasique quand un équivalent de cet acide s'unit à un équivalent d'une base pour former un sel neutre : en d'autres termes, quand un seul équivalent de base remplace dans un sel neutre un seul équivalent d'eau contenu auparavant dans l'acide ; ce qui revient à dire qu'un seul équivalent d'eau peut jouer dans cet acide le rôle basique.

De même, un acide est bibasique quand un seul équivalent de l'acide s'unit à deux équivalents de base pour former un sel neutre; il sera tribasique, quand un seul de ses équivalents sera capable de neutraliser trois équivalents de base; il est évident que dans ces acides deux ou trois équivalents d'eau jouent le rôle de base.

Dans la théorie atomique, et c'est surtout dans cette théorie que la question de basicité acquiert de l'importance, on dit qu'un acide est monobasique, bibasique, tribasique, selon que sa molécule contient un ou deux ou trois atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par un ou deux, ou trois atomes d'un radical basique ou positif; et, à cause de cela, cet hydrogène s'appelle hydrogène basique. Ce n'est donc plus l'eau qui joue le rôle de base, c'est simplement l'hydrogène et c'est là, sur le point qui nous occupe, la différence capitale entre les deux théories. Mais il ne faut pas

confondre la basicité avec l'atomicité; ces deux propriétés, quoique souvent corrélatives entre elles, sont cependant distinctes, et un acide pourrait être monobasique, tout en étant diatomique. En effet, dans cette théorie, l'atomicité indique simplement le mode dont les corps dérivent de l'eau; et un acide est dit monatomique, diatomique, triatomique, selon qu'il dérive de un, ou de deux, ou de trois molécules d'eau.

Après avoir établi cette distinction entre l'atomicité et la basicité, voyons sur quels caractères on s'appuie pour déterminer le degré de basicité des acides.

D'abord je ferai remarquer que ces caractères ne présentent pas toujours toute la certitude qu'on pourrait désirer; cela tient à ce qu'un grand nombre d'acides ne sont pas volatils et se décomposent quand on les chauffe. On sait en effet que l'équivalent des corps organiques se détermine d'après ce principe : Que la quantité de vapeur d'un corps qui occupe 4 volumes représente l'équivalent de ce corps; par conséquent lorsque le corps ne sera pas volatil, il sera très-difficile de déterminer son équivalent; il faut avoir recours à d'autres caractères qui n'ont pas la même valeur; c'est ce qui a lieu pour un grand nombre d'acides organiques. Je vais exposer quelques-uns de ces caractères en indiquant l'importance qu'il y faut attacher.

1° La formation des sels doubles, des sels acides ne présente aucune certitude; car 2 ou 3 équivalents d'un acide monobasique peuvent s'unir pour jouer le même rôle qu'un seul équivalent d'acide bibasique ou tribasique; et alors il n'y a pas de raison pour ne pas doubler ou tripler la formule de l'acide monobasique, afin d'en faire un acide bibasique ou tribasique.

2° La proportion d'oxygène contenue dans l'acide peut mettre sur la voie, mais ne présente pas encore un caractère bien positif; car, s'il est vrai que la basicité augmente avec la proportion d'oxygène, il faut remarquer, d'un autre côté, que des acides contenant une même proportion d'oxygène jouissent d'une basicité diffé-

rente. Ainsi certains acides à 8 équivalents d'oxygène, sont monobasiques, tandis que d'autres sont bibasiques.

3° Les relations des formules qui représentent la préparation des acides au moyen des aldéhides ou des alcools renfermant le même nombre d'équivalents de carbone, peuvent être très-utiles. En effet, quand un acide dérive d'un alcool par l'oxydation de cet alcool avec l'élimination de 2 équivalents d'eau (H^2O^2), cet acide est monobasique; quand au contraire il est formé par l'oxydation d'un alcool avec élimination de 4 équivalents d'eau 2 (H^2O^2), il est bibasique. Un exemple fera mieux saisir cette explication : l'acide acétique se forme quand l'alcool prend O^4 et perd H^2O^2.

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

c'est un acide monobasique.

L'acide oxalique se forme également par l'oxydation de l'alcoöl, mais alors l'alcool a besoin de 10 équivalents d'oxygène, et il per 2 ($H^2\,O^2$).

$$C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2\,(H^2O^2).$$

c'est un acide bibasique.

Mais ce caractère n'offre pas encore toute la constance et la généralité que l'on pourrait désirer.

3° Nous voilà arrivés au caractère le plus important; il est fondé sur les relations qui existent entre la composition de vapeur de certains corps dérivés des acides.

En effet, quand on examine, sous le même volume, la composition de vapeur de certains corps volatils correspondant aux acides, si on compare entre eux les dérivés semblables, comme les chlorures d'acide ou les éthers neutres composés, on constate chez ces dérivés des différences parfaitement régulières, toujours en rapport avec le rôle chimique des acides correspondants.

Par exemple, le chlorure d'acétyle $C^4\,H^3\,Cl\,O^2$ et tous les chlo-

rures dérivés des acides à quatre équivalents d'oxygène ne contiennent jamais (sous quatre volumes de vapeur) qu'une fois le radical chlore, tandis que le chlorure d'oxalyle $C^4 Cl^2 O^8$ renferme (sous quatre volumes de vapeur) deux fois ce radical chlore.

On constate la même différence dans les éthers composés neutres; ainsi l'éther acétique ne contient qu'une fois le radical alcoolique, tandis que l'éther oxalique neutre le contient deux fois.

Des observations semblables ont été faites entre les volumes égaux de vapeur des nitriles et d'autres composés dérivés des acides; et comme toutes ces relations entre les acides et leurs dérivés neutres sont toujours d'accord entre elles, on est fondé à attribuer à un acide monobasique les dérivés qui ne contiennent qu'un seul atome d'un radical; à un acide bibasique ceux qui contiennent deux atomes de radical, et à un acide tribasique ceux qui contiennent trois atomes de radical.

C'est ainsi qu'on a déterminé le degré de basicité d'un grand nombre d'acides dont on ne peut connaître le volume de vapeur, parce que la chaleur les décompose quand on les soumet à la distillation.

Enfin en terminant ce sujet, je répéterai ce que j'ai dit en commençant, que ces caractères sont loin d'offrir une certitude absolue; de plus, il existe encore un grand nombre d'acides dont la basicité n'a pas pu être déterminée et ne pourra l'être qu'à mesure que l'étude plus complète de ces acides et de leurs dérivés permettra de saisir les relations qui les rattachent aux différentes classes établies jusqu'ici.

Propriétés physiques. — Les acides organiques sont généralement solides et cristallisables; quelques-uns sont amorphes; d'autres sont liquides (acide formique, etc.).

Ils sont incolores, excepté les acides azotés.

Ils sont ou solubles ou insolubles dans l'eau ; en général leur solubilité décroît à mesure que leur équivalent s'élève.

Propriétés chimiques. 1° *Action de la chaleur.* — Plusieurs acides organiques peuvent se volatiliser; ce sont spécialement des acides monobasiques. Beaucoup d'autres sont fixes et se décomposent quand on les expose à l'action de la chaleur, ce sont les acides polybasiques; mais il y a aussi un certain nombre d'acides monobasiques qui ne peuvent se volatiliser sans éprouver une décomposition plus ou moins complète; ce n'est donc pas un caractère qui permette de distinguer les acides monobasiques des acides polybasiques; cependant, quand un acide est volatil sans décomposition, on peut présumer qu'il est monobasique.

2° La plupart des acides organiques peuvent perdre leur eau pour former des *acides anhydres ou anhydrides.*

Ces anhydrides offrent une particularité remarquable; ils ont une formule double de celle de l'acide hydraté; ce qui tendrait à faire croire que le volume de vapeur de l'acide hydraté est formé de volumes égaux d'acide anhydre et de vapeur d'eau unis sans condensation, et que quand la vapeur d'eau se sépare, son volume est remplacé par un volume égal d'acide anhydre.

Les anhydrides sont solides ou liquides; ils sont généralement volatils.

Mis en contact avec l'eau, ils régénèrent à la longue les acides hydratés; les alcalis accélèrent cette transformation. Souvent, au lieu de reprendre de suite la totalité de leur eau, ils forment par des hydratations successives des hydrates intermédiaires, qui sont autant d'acides particuliers, et finissent enfin par reproduire l'acide primitif (Frémy).

3° Les acides polybasiques, soumis à la distillation, non-seulement perdent leur eau pour former des anhydrides; mais, par une décomposition plus avancée, ils peuvent donner naissance à d'autres acides nommés acides pyrogénés. Ces acides pyrogénés ne diffèrent de leurs générateurs que par de l'eau et de l'acide carbonique (Pelouze).

La décomposition par la chaleur des acides malique, tartrique

et citrique en est un exemple remarquable ; mais il serait trop long d'exposer ici ces transformations qui sont mieux à leur place à l'étude particulière de ces acides.

Ces acides pyrogénés ne peuvent pas reproduire les acides qui leur ont donné naissance ; mais, à leur tour, ils en forment d'autres en perdant aussi de l'eau et de l'acide carbonique.

Rôle chimique. — 1° Je ne reviendrai pas sur la basicité des acides dont il a été question plus haut. Je dirai seulement que les sels qu'ils forment sont généralement solides, cristallisables ou incristallisables, solubles ou insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool ; et, qu'en un mot, ils ressemblent beaucoup aux sels minéraux.

2° Outre ces sels, les acides organiques peuvent encore former des acides plus oxygénés, des acétones, des chlorures, bromures, iodures, cyanures acides, des sulfures acides ; des éthers avec les alcools, avec élimination d'eau ; des acides conjugués avec le chlore, le brome, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'amidogène (AzH^2).

3° Leurs sels ammoniacaux soumis à la distillation sèche perdent de l'eau et forment des composés nommés amides.

Ces amides peuvent être neutres, ou acides, ou basiques.

Les acides monobasiques ne peuvent donner qu'une seule amide ; mais les acides bibasiques forment deux espèces d'amides, l'une acide, l'autre neutre. Enfin ces acides peuvent à leur tour, comme les acides pyrogénés, perdre de l'eau (H^2O^2) et donner naissance à d'autres composés, nommés nitriles.

Quand on soumet à la distillation deux équivalents des sels de chaux d'un certain nombre d'acides, ils se décomposent en deux équivalents d'acide carbonique et en certains corps volatils qui ont reçu le nom général d'*acétone ;* ils ne diffèrent de l'acide contenu dans le sel que par un équivalent d'acide carbonique ; leurs

propriétés sont peu connues; ils offrent de grandes ressemblances avec les aldéhydes.

C'est l'acétone dérivé de l'acide acétique qui donne au vinaigre radical son odeur particulière.

Préparation. — I. Les acides organiques existant en grand nombre dans les végétaux et animaux, on les en retire par des procédés généraux qui diffèrent très-peu les uns des autres, et sont fondés principalement sur la solubilité ou l'insolubilité de l'acide dans l'eau.

En effet, ces acides existent le plus souvent dans les végétaux à l'état de sels solubles. On prépare donc soit du suc, soit une teinture alcoolique des plantes qui les contiennent; puis, si l'acide est insoluble, on traite simplement le sel par un acide plus énergique et susceptible de former avec la base un autre sel soluble; l'acide organique, mis en liberté, se précipite au sein de la liqueur; on le sépare par filtration, et on le fait cristalliser. Si, au contraire, cet acide est soluble, on traite le sel soluble par une solution saline capable de faire avec l'acide organique un sel insoluble par double décomposition; on sépare ce sel insoluble par filtration, on le décompose par un acide plus énergique et formant avec la base un sel insoluble; l'acide organique, mis en liberté comme précédemment, se retrouve dans la liqueur d'où on le retire par cristallisation, après en avoir séparé le sel insoluble.

II. Mais il est une foule de ces acides que l'on a pu reproduire artificiellement; il en est d'autres qui, n'existant pas dans la nature, ont été créés de toutes pièces; il faut donc exposer aussi brièvement que possible ces procédés de *synthèse* si heureusement appliqués par M. Berthelot non seulement pour les acides, mais encore pour reproduire une foule d'autres corps.

Ces méthodes, dit M. Berthelot, sont au nombre de trois :

1° La première consiste à oxyder une foule de matières organi-

ques, telles que les alcools, les carbures d'hydrogène, les aldéhydes, les acides moins oxygénés, les corps gras, les sucres, etc.

2° La seconde résulte de la combinaison des carbures d'hydrogène ou de leurs dérivés avec les éléments de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique.

3° La troisième est fondée sur la combinaison d'un acide organique avec d'autres principes, tels que les carbures, les aldéhydes, les autres acides, etc., et cette méthode donne ce qu'on a appelé les acides conjugués ou copulés.

Il m'est impossible de développer ces méthodes. Je me bornerai donc à faire quelques remarques sur la méthode d'oxydation qui est de beaucoup la plus importante.

(*a*) Les agents d'oxydation les plus employés sont les corps poreux, comme le noir de platine, l'acide azotique, l'acide chromique, l'acide plombique, l'hydrate de potasse, la chaux sodée, le chlore, le mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, les ferments, etc., etc.

(*b*) L'acide produit par oxydation s'éloigne d'autant plus, par sa composition, des matières qui ont servi à l'engendrer, que l'oxydation est plus vive ; l'acide oxalique et l'acide formique qui représentent une oxydation très-avancée des matières organiques en sont un exemple.

(*c*) L'oxydation ne peut dépasser certaines limites au delà desquelles la proportion d'oxygène étant trop grande détermine la transformation des acides formés en acide carbonique, dernier terme de toute oxydation des substances organiques.

(*d*) Les acides formés sont en général plus électro-négatifs que les éléments qui ont servi à les former ; ainsi les alcools en s'oxydant donnent des aldéhides, puis des acides monobasiques et enfin des acides polybasiques.

Quant aux acides pyrogénés, on a vu qu'ils sont produits par l'action de la chaleur.

Les acides anhydres se préparent de plusieurs façons :

1° En faisant agir sur les sels des acides monobasiques les chlorures d'acides correspondants :

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^3KO^4 = KCl + C^8H^6O^6.$$

2° Quelques-uns se produisent par la réaction de l'oxychlorure de phosphore sur les sels des acides monobasiques.

3° Les anhydrides des acides polybasiques s'obtiennent en soumettant ces acides à l'action de la chaleur, ou bien en les traitant par un corps très-avide d'eau, comme l'acide phosphorique anhydre.

Les acides conjugués se préparent de différentes façons, suivant le radical qui s'unit aux acides.

Il en est de même des acides azotés, qui ne sont que des acides conjugués. Je dirai quelques mots de ces préparations, en énumérant les différentes classes de ces acides.

Enfin, je dois ajouter en terminant que, si les acides organiques sont engendrés par les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhides, les acides, etc., on a pu résoudre le problème inverse et régénérer avec les acides les différents corps qui leur donnent naissance. C'est une preuve sans réplique des relations qui existent entre les diverses classes des substances organiques, en même temps qu'une des découvertes les plus curieuses et les plus importantes de la chimie.

Classification. — Il ne me reste plus qu'à exposer les principes de classification, d'après lesquels les acides organiques ont été rangés en différents groupes; c'est ce que je vais faire sans entrer dans beaucoup de détails.

M. Gerhardt divise les acides, d'après leur caractère fondamental, en acides monobasiques, en acides bibasiques, en acides tribasiques.

M. Berthelot les classe suivant le nombre d'équivalents d'oxygène qu'ils contiennent.

Puis tous deux établissent des subdivisions d'après les proportions relatives de carbone et d'hydrogène.

Enfin, tous deux font une catégorie à part des acides conjugués.

Il est évident que ces deux classifications diffèrent très-peu l'une de l'autre ; car la basicité des acides étant corrélative à la quantité d'oxygène qu'ils contiennent, les acides qui renferment peu d'oxygène formeront la classe des acides monobasiques, et, à mesure que ce nombre d'équivalents d'oxygène augmentera, les acides seront rangés parmi les acides bibasiques et tribasiques.

M. Berthelot distingue donc :

I. Les acides contenant 4 équivalents d'oxygène, qu'il subdivise ensuite :

1° En acides *gras* dont la formule est $C^{2n} H^{2n} O^4$; l'acide formique et l'acide acétique sont les premiers termes de cette série qui comprend un grand nombre d'acides connus.

2° En acides dont la formule est $C^{2n}H^{2n-2}O^4$.
3° — — $C^{2n}H^{2n-4}O^4$.
4° — — $C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

nommés acides aromatiques, et dont l'acide benzoïque est le type ;

5° En acides dont la formule $C^{2n} H^{2n\ 10} O^4$. Tous ces acides sont monobasiques ; beaucoup se volatilisent sans décomposition ; on en trouve un très-grand nombre dans la nature ; leurs propriétés chimiques sont ceux des acides monobasiques.

II. Acides à 6 équivalents d'oxygène ; ils se subdivisent comme les précédents en acides dont la formule est :

$C^{2n}H^{2n}O^6$
$C^{2n}H^{2n-2}O^6$
$C^{2n}H^{2n-4}O^6$, etc., etc.

Ces acides sont encore généralement monobasiques ; quelques-

uns cependant sont bibasiques, mais ces derniers sont peu nombreux.

III. Acides contenant 8 équivalents d'oxygène; ils sont généralement bibasiques; cependant quelques-uns d'entre eux sont encore monobasiques.

IV. Acides contenant 10 équivalents d'oxygène; ils sont bibasiques.

V. Acides contenant 12 équivalents d'oxygène, ils sont bibasiques ou tribasiques.

VI. Acides contenant 14 équivalents d'oxygène; ils sont tous tribasiques.

VII. Enfin, acides contenant 16 équivalents d'oxygène, parmi lesquels on cite les acides saccharrique et mucique, qui sont par exception bibasiques.

VIII. *Acides conjugués.* On donne le nom d'acides conjugués à des acides résultant de la combinaison d'un acide organique avec d'autres substances organiques. On les considère comme renfermant les éléments de 2 radicaux fonctionnant ensemble comme un seul radical.

Ils résultent de la combinaison directe des 2 corps générateurs, à équivalents égaux ou du moins en rapports simples; ils se forment généralement par double décomposition avec élimination d'eau, ou bien par la réaction de certains composés minéraux, comme l'acide sulfurique, l'acide azotique, le chlore, etc., etc., sur les acides.

Ils agissent sur les bases comme les autres acides, et leur basicité est le plus souvent la somme des basicités des corps générateurs, diminuée d'une unité pour chaque double équivalent d'eau éliminé au moment de la combinaison; ce que l'on a exprimé par cette formule $B=b+b'-n$.

Généralement ils peuvent reproduire les corps qui leur ont donné naissance, mais quelquefois aussi les éléments sont si bien réunis en un seul groupe faisant l'office de radical unique, qu'ils ne peuvent se dédoubler.

On les distingue en : Acides phospho-conjugués.—Acides chloro-conjugués. —Acides bromo-conjugués. —Acides nitro-conjugués. —Acides sulfo-conjugués. —Acides oxydés. —Acides alcalamidés.

1° *Acides chloro-conjugués.* — Ils résultent de l'action directe du chlore ou de l'acide hypo-chloreux sur un acide monobasique ou bibasique.

On les distingue en acides monochlorés, bichlorés, trichlorés selon que 1, 2 ou 3 atomes de chlore se sont substitués à 1 ou 2 ou 3 atomes d'hydrogène.

Leur basicité est absolument la même que celle des acides normaux correspondants.

La présence du chlore n'y est pas manifestée par l'azotate d'argent ; il faut pour cela que l'acide conjugué soit détruit.

A la flamme, ils donnent une coloration verte.

2° *Acides nitroconjugués.* — On les prépare en dissolvant les acides organiques dans l'acide azotique fumant, ou dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

On les distingue en acides nitro et binitro-conjugués selon que 1 ou 2 molécules d'AzO^4, se sont substitués à 1 ou 2 atomes d'hydrogène.

Leur basicité est la même que celle des acides normaux ; ils se décomposent, comme les nitrates, avec explosion à une haute température :

Ils sont jaunes et amers.

La potasse y forme une coloration d'un rouge brun foncé.

Ils ne régénèrent pas les corps dont ils dérivent.

3° *Acides sulfo-conjugués.* — Ils résultent de la réaction de l'acide sulfurique hydraté ou anhydre sur les matières organiques.

Ils sont toujours au moins bibasiques parce que la molécule S^2O^4 qui se substitue à l'hydrogène est bibasique c'est-à-dire correspond à H^2.

Quand l'acide normal dont ils dérivent est bibasique, ils sont tribasiques (acide sulfo-succinique.)

Ils ne donnent pas de précipité avec les sels de baryte; ils ne sont pas volatils; ne peuvent pas reproduire leurs générateurs, et donnent par la distillation sèche de l'acide sulfureux.

4° *Acides amidés.* — Ils résultent de la substitution du radical AzH^2 à l'hydrogène; on peut encore les considérer comme des acides conjugués à base d'ammonium dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un radical négatif, tandis que dans les bases amidées il est remplacé par un radical positif.

On les prépare par distillation des sels acides ammoniacaux (acide oxamique.)

Ils peuvent régénérer le sel ammoniacal en reprenant de l'eau, car ils n'en diffèrent que par H^2O^2.

5° *Acides alcalamidés.* — Ce sont des acides conjugués à radical d'ammonium dans lesquels l'hydrogène est remplacé à la fois par un radical alcoolique et par un radical acide.

On les prépare en soumettant à l'action de la chaleur les sels acides des alcalis organiques, ou en traitant des acides anhydres par les alcalis.

VINAIGRE RADICAL.

(Acetum radicale.)

Je n'entreprendrai pas, au sujet du vinaigre radical, la monographie de l'acide acétique; ce sujet m'entraînerait trop loin; je me contenterai simplement de donner sa préparation d'après le Codex :

Acétate de cuivre cristallisé....... 1000

Introduisez le sel dans une cornue de grès munie d'une allonge et d'un ballon tubulé, surmonté d'un long tube; chauffez progressivement, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien à la distillation.

Vous obtiendrez dans le récipient de l'acide acétique très-concentré, coloré en vert par la présence d'une petite quantité d'acétate de cuivre. Ce liquide sera purifié en le distillant de nouveau dans une cornue de verre. Les produits de cette seconde distillation seront d'autant plus riches en acide acétique qu'ils seront recueillis plus près de la fin de l'opération. On peut distiller jusqu'à siccité; mais il convient de fractionner les liquides recueillis, afin d'éviter que les soubresauts qui ont lieu sur la fin n'altèrent la totalité du produit; car ils risquent de faire passer un peu d'acétate de cuivre dans le récipient.

Les diverses fractions d'acide mélangées doivent donner un produit ayant une densité comprise entre 1.075 et 1.083, c'est-à-dire de 10° à 13°B.

L'acide acétique ainsi obtenu présente une odeur particulière, due à la présence de l'acétone ou esprit pyro-acétique. Cet acétone provient de la décomposition d'une partie de l'acide acétique qui, en se décomposant, forme de l'acide carbonique, de l'acétone, et différents produits pyrogénés.

$$2\,(C^4H^4O^4) = C^2O^4 + H^2O^2 + C^6H^6O^2 \text{ (acétone)}.$$

Le vinaigre radical est quelquefois falsifié par l'acide acétique ordinaire; on reconnaît cette falsification en saturant l'acide par une base et distillant: le produit de la distillation doit offrir une odeur manifeste d'acétone; sinon il est falsifié.

ACIDE OXALIQUE.

Historique. — L'acide oxalique, cité pour la première fois par Angelus Sala au commencement du XVIIe siècle, ne fut décrit qu'en 1668 par Duclos; mais ce chimiste n'en connut pas la nature.

Savary, en 1773, la mentionna de nouveau, et Margraff, de Berlin, y démontra vers la même époque l'existence de la potasse.

Bergmann l'obtint en 1776, en traitant le sucre par l'acide azotique bouillant, et lui donna le nom d'acide du sucre, acide saccharin, acide oxysaccharique.

Wiebleg, en 1779, l'isola à son tour en chauffant le sel d'oseille; mais il crut à l'existence d'un acide distinct de celui de Bergmann. C'est l'illustre Schœle qui, l'ayant obtenu en précipitant la solution de sel d'oseille par l'acétate de plomb, démontra que cet acide était identique avec celui que Bergmann avait obtenu du sucre. Il lui donna le nom d'acide oxalique, du nom latin de l'oseille, *oxalis*, dans laquelle il existe à l'état d'oxalate acide de potasse.

Composition. — La formule la plus simple de l'acide oxalique est C^2O^3,HO ; il ne peut pas exister sans eau, et quand on le prive de celle qu'il contient soit par la chaleur, soit par l'acide sulfurique, il se dédouble en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. C'est à cause de cette décomposition, qui place l'acide oxalique parmi les oxydes du carbone, entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, que plusieurs chimistes ont proposé de le nommer acide carboneux ou hypocarbonique. Mais cette hypothèse ne paraît pas probable; car, outre que l'acide oxalique n'existe pas sans eau, c'est un acide plus énergique que l'acide carbonique ; il ferait donc exception à ce principe de chimie : que quand l'oxygène forme plusieurs acides avec le même radical, leur acidité augmente à mesure que la proportion d'oxygène est plus forte.

Dulong avait proposé de le considérer comme un hydracide ayant pour formule C^2O^4H ; ce n'est guère plus admissible, car si l'acide oxalique était un hydracide, le chlore devrait le décomposer pour mettre son radical en liberté; or, le chlore ne fait rien de semblable avec lui.

L'hypothèse la plus simple et la plus probable est donc de considérer l'ac. oxalique comme un hydrate ayant pour formule

celle qui a été donnée plus haut C^2O^3, HO; elle s'accorde parfaitement avec la nomenclature en usage pour les acides organiques. Pourtant l'acide oxalique étant un acide bibasique, je crois qu'il vaut mieux lui donner la formule C^4O^6, 2 HO ou plus simplement $C^4H^2O^8$ admise par beaucoup de chimistes et qui exprime mieux son rôle chimique.

Ainsi considéré l'acide oxalique est le point de départ d'une foule d'acides bibasiques, renfermant comme lui 8 équivalents d'oxygène et ne différant entre eux que par C^2H^2. Voici les principaux de ces acides :

$C^4H^2O^8$ = acide oxalique.
$C^6H^4O^8$ = acide malonique.
$C^8H^6O^8$ = acide succinique.
$C^{10}H^8O^8$ = acide pyrotartrique.
$C^{12}H^{10}O^8$ = acide adipique.
$C^{14}H^{12}O^8$ = acide pinulique.
$C^{16}H^{14}O^8$ = acide subérique.
$C^{18}H^{16}O^8$ = acide anchoïque.
$C^{20}H^{18}O^8$ = acide sébacique.

Enfin en terminant ces quelques considérations sur la composition de l'acide oxalique, je crois devoir mentionner la formule adoptée par la théorie atomique ou des types. Dans cette théorie l'acide oxalique dérivant du type diatomique $\left.\begin{matrix}H\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ doit s'écrire $\left.\begin{matrix}(C^4O^4)\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ par substitution du radical (C^4O^4) à H^2. Il ne diffère alors du glycol (alcool diatomique) que par la substitution de C^4O^4 à C^4H^4

$$\left.\begin{matrix}C^4H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \qquad \left.\begin{matrix}C^4O^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

(Glycol.) (Acide oxalique.)

Propriétés physiques. — L'acide oxalique est blanc, incolore, transparent, sans odeur, d'une saveur aigre, insupportable par

son acidité; c'est un poison corrosif très-énergique, sa densité est 1.5.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques terminés par des surfaces unies ou des sommets dièdres. Ces cristaux ont pour formule suivant M. Wurtz $C^4H^2O^8 + 4\ HO$, et suivant MM. Pelouze et Fremy $C^2O^3 3HO$. Exposés à l'air ils s'effleurissent; jetés dans l'eau, ils s'y dissolvent en faisant entendre une légère décrépitation, produite sans doute par le dégagement d'un peu de gaz emprisonné dans les cristaux, ou, suivant M. Girardin, par leur rupture spontanée.

1 partie d'acide oxalique se dissout dans 8 parties d'eau froide, et dans son poids d'eau bouillante; la solution rougit fortement le tournesol.

Il est très-soluble dans l'alcool et peut y cristalliser.

Propriétés chimiques. Action de la chaleur. — L'acide oxalique fond à 98° dans son eau de cristallisation; il perd alors les deux tiers de son eau suivant les uns, les trois quarts selon les autres, pour former C^2O^3HO ou $C^4H^2O^8$, selon la formule adoptée.

A 132° il commence à dégager des gaz.

Entre 155° et 160° il se divise en 2 parties : une partie se sublime ; l'autre subit la décomposition suivante :

$$C^4H^2O^8 = H^2O^2 + \underbrace{C^2O^2}_{4\ \text{volumes}} + \underbrace{C^2O^4}_{4\ \text{volumes}}$$

Il semblerait donc que l'on doive recueillir des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, mais Gay-Lussac, en faisant l'analyse du mélange gazeux a trouvé constamment un excès d'acide carbonique dans la proportion de 6 volumes pour 5 d'oxyde de carbone. C'est qu'il se forme un peu d'acide formique aux dépens de l'oxyde de carbone en présence de l'eau.

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Aussi la réaction finale de la chaleur sur l'acide oxalique doit-elle être représentée par la formule suivante :

$$6\,(C^4H^2O^8) = 6\,(C^2O^4) + 5\,(C^2O^2) + 5\,(H^2O^2) + C^2H^2O^4.$$

Comme on le voit, la proportion d'acide formique est très-petite; mais si on chauffe, comme l'a fait M. Berthelot, l'acide oxalique avec son poids de glycérine à une température qui ne dépasse pas 150°, tout l'oxyde de carbone se transforme en acide formique qui reste en dissolution dans la glycérine, et l'acide carbonique se dégage seul : c'est le procédé employé aujourd'hui pour la préparation de l'acide formique :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Action de l'acide sulfurique. — On sait que l'acide oxalique ne peut exister sans eau ; il n'est donc pas étonnant que l'acide sulfurique, très-avide d'eau, chauffé avec l'acide oxalique, s'empare de l'eau qu'il contient et le dédouble en acide carbonique et en oxyde de carbone $C^4H^2O^8 + 2\,(SO^3HO) = 2\,(SO^3\,2\,HO) + C^2O^2 + C^2O^4$.

En effet, si on recueille le gaz sur une dissolution de potasse, on dissout un volume d'acide carbonique, tandis qu'on a dans l'éprouvette un volume égal d'oxyde de carbone.

Action des oyxdants. — L'acide oxalique étant intermédiaire entre l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, il est facile de prévoir que les corps qui cèdent facilement leur oxygène tendront à le transformer totalement en acide carbonique en lui fournissant 2 équivalents d'oxygène.

En effet : 1° avec l'acide azotique cette transformation a lieu, quoique lentement, et il faut y prendre garde dans la préparation de l'acide oxalique, car l'acide azotique, après avoir changé d'abord les matières organiques en acide oxalique, peut ensuite, si l'action se prolonge, oxyder cet acide pour le transformer en acide carbonique.

2° Le chlore opère la même transformation, mais en s'emparant de l'hydrogène pour faire de l'acide chlorhydrique.

$$C^4H^2O^8 + Cl^2 = 2\ HCl + 2\ (C^2O^4).$$

Par la même raison, certains chlorures sont réduits à l'ébullition par l'acide oxalique; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique qui se dégage:

(*a*) Le chlorure d'or est réduit à l'état métallique :

$$2\ (Au^2Cl) + 3\ (C^4H^2O^8) = 6\ (HCl^3) + 6\ (C^2O^4) + 4\ Au.$$

(*b*) Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de protochlorure :

$$4\ (HgCl) + C^4H^2O^8 = 2\ (HCl) + 2\ (C^2O^4) + 2\ (Hg^2Cl).$$

3° Le peroxyde de manganèse, les sesquioxydes de cobalt et de nickel, l'acide chromique, l'oxyde puce de plomb agissent exactement de même; ils cèdent une partie de leur oxygène. Mais alors, ramenés à l'état de protoxydes, ils s'unissent à une partie de l'acide oxalique non décomposé pour former des oxalates.

$$C^4H^2O^8 + 2\ (MnO^2) = C^4Mn^2O^8 + H^2O^2.$$

C'est sur cette réaction qu'est fondé le procédé de titrage des manganèses de Thomas Thomson de Glascow (1836).

Caractères spécifiques. — 1° Contrairement à la plupart des matières organiques, l'acide oxalique ne laisse pas de résidu charbonneux quand on le brûle sur une lame de platine, les produits de la décomposition, eau, acide carbonique, oxyde de carbone étant tous gazeux.

2° L'acide oxalique est décomposé par l'acide sulfurique (vu).

3° L'acide oxalique réduit le chlorure d'or à l'état métallique (vu).

4° La solution d'acide oxalique neutralisée par l'ammoniaque donne, par l'azotate d'argent, un précipité blanc d'oxalate d'argent. Ce précipité recueilli, lavé, séché, chauffé dans un tube bouché se décompose avec détonation.

5° Le caractère essentiel de l'acide oxalique est le précipité qu'il forme, après avoir été saturé par l'ammoniaque, dans les solutions des sels de chaux. Ce précipité d'oxalate de chaux est blanc, insoluble dans un excès d'acide oxalique et dans l'acide acétique, mais soluble dans les acides minéraux, comme les acides chlorhydrique et azotique. Il faut avoir soin d'agir sur des liqueurs étendues, car l'acide sulfurique qui est chassé par l'acide oxalique dans les liqueurs étendues, lui prend la chaux quand les liqueurs sont très-concentrées ; et le précipité de sulfate de chaux qu'on obtiendrait en pareil cas pourrait induire en erreur.

Ce précipité d'oxalate de chaux est très-sensible ; il est insoluble dans 8 à 10,000 parties d'eau ; aussi est-il employé pour constater la présence des sels de chaux dans les eaux naturelles ; c'est Bergmann, en 1778, qui le fit servir le premier à cet usage.

Rôle chimique. — L'acide oxalique est un acide puissant ; c'est comme on l'a dit plus haut, un acide bibasique ; il peut donc former, avec les bases, deux espèces de sels cristallisables.

En échangeant un équivalent d'hydrogène contre un équivalent de métal, il forme des sels acides dont la formule est C^4HMO^8 ; le plus remarquable de ces sels est l'oxalate acide de potasse nommé encore bioxalate ou sel d'oseille et qui a pour formule :

$$C^4HKO^4 + 2(HO).$$

Si les deux équivalents d'oxygène qu'il renferme sont remplacés par deux équivalents de métal, il forme des oxalates neutres dont la formule est $C^4M^2O^8$.

De plus, les deux équivalents d'hydrogène peuvent être rem.

placés par deux métaux différents pour former des sels doubles; on en connaît un certain nombre; le plus remarquable est l'oxalate double de potasse et de chrome. Enfin, en ajoutant de l'acide oxalique à une solution d'oxalate acide de potasse, on obtient un précipité qui a reçu le nom de quadroxalate de potasse; c'est une combinaison d'oxalate acide et d'acide oxalique ayant pour formule :

$$C^4HKO^8 + C^4H^2O^8 + 4\,(HO).$$

Les oxalates alcalins sont solubles dans l'eau, ainsi que ceux de glucine, de chrome, de manganèse et de fer; tous les autres sont insolubles.

L'acide oxalique augmente la solubilité des oxalates peu solubles, et, au contraire, diminue la solubilité des oxalates très-solubles; c'est ce qui explique la formation du précipité de quadroxalate de potasse dont on vient de parler.

Les oxalates sont tous décomposés par la chaleur; les oxalates alcalins dégagent de l'oxyde de carbone et laissent des carbonates; les oxalates métalliques dégagent un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone et laissent, par la calcination, un résidu d'oxyde métallique; enfin, ceux dont les oxydes sont facilement réductibles, laissent le métal et dégagent uniquement de l'acide carbonique.

$$C^4K^2O^8 = 2\,(CO^2KO) + C^2O^2.$$
$$C^4Zn^2O^8 = C^2O^4 + 2\,(ZnO) + C^2O^2.$$
$$C^4Ag^2O^8 = 2\,(Ag) + 2\,(C^2O^4).$$

Les oxalates sont décomposés à chaud par l'acide sulfurique en donnant comme l'acide oxalique des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; cette réaction est caractéristique.

L'acide oxalique étant un acide bibasique forme avec chaque alcool deux éthers, l'un acide dans lequel un seul atome d'hydrogène basique est remplacé par le radical alcoolique, et l'autre

neutre dans lequel les deux atomes d'hydrogène basique sont remplacés par deux atomes du radical alcoolique.

Dans le premier cas il y a élimination de H^2O^2 ; dans le second cas 2 H^2O^2 sont éliminés.

Pour la même raison il doit fournir deux amides, l'un que l'on nomme acide oxamique et que l'on obtient en chauffant l'oxalate acide d'ammoniaque entre 220° et 230° ; il ne diffère du sel ammoniacal que par H^2O^2.

$$C^4H(AzH^4)O^8 = C^4H^3AzO^6 + H^2O^2.$$

L'autre, que l'on nomme oxamide est un acide neutre qui dérive de l'oxalate neutre d'ammoniaque par l'élimination de 2 H^2O^2, quand on soumet ce sel à la distillation sèche.

$$C^4(AzH^4)^2O^8 = C^4H^4Az^2O^4 + 2\,H^2O^2.$$

Dosage. — On a fondé plusieurs procédés de dosage de l'acide oxalique sur ses principales réactions ; voici en quelques mots le procédé le plus généralement suivi : *dosage par l'acétate de chaux*. On s'assure tout d'abord que la liqueur ne contient pas d'acide acétique, ni de sels métalliques ; on ajoute alors dans la liqueur à essayer un léger excès d'acétate de chaux ; le précipité d'oxalate de chaux qui se forme est recueilli sur un filtre, lavé avec soin, puis calciné ; on obtient ainsi un résidu de carbonate de chaux dont le poids multiplié par 0,72 donne le poids d'acide oxalique anhydre contenu dans le corps analysé.

Etat naturel. — L'acide oxalique est très-répandu dans la nature. On le rencontre à l'état de liberté dans les poils du pois chiche (*cicer arietinum*).

Mais le plus souvent il est combiné à la potasse, à la soude ou à la chaux.

Le sel d'oseille qui existe dans les oxalis est le bioxalate de potasse.

Scheele en a constaté la présence dans une foule de racines et d'écorces, et notamment dans les racines de rhubarbe, de réglisse, de gentiane, de patience, de valériane, de curcuma, dans les écorces de cannelle, de chêne, de frêne, d'orme, de sureau, etc.

Braconnot l'a découvert dans les lichens qui couvrent les flancs des rochers; il y existe à l'état d'oxalate de chaux, en quantité tellement considérable qu'il constitue parfois les trois quarts du poids de certains de ces lichens, et il paraît y jouer en quelque sorte le même rôle que le carbonate de chaux dans les madrépores et les polypiers, et le phosphate dans les os des animaux supérieurs; il se présente au microscope, sous la forme d'octaèdres à base carrée, ressemblant assez à des enveloppes de lettres.

Il existe combiné à la soude dans toutes les plantes qui croissent sur les bords de la mer, comme la barille (*salsola soda*), les chénopodées, les amarantes, les arroches qui servent à l'extraction de la soude.

M. Tripier l'a trouvé dans les bolets et autres champignons, à l'état d'oxalate de potasse, de chaux, de fer, de manganèse et de magnésie.

Fourcroy et Vauquelin ont démontré que l'urine laisse souvent déposer de petits cristaux d'oxalate de chaux, qui s'amassent dans la vessie et forment des calculs plus ou moins volumineux, nommés *calculs muraux*.

Préparation. — 1° *Synthèse.* (*a*) L'acétylène, chauffé avec un oxydant énergique, comme le permanganate de potasse, peut prendre directement 8 équivalents d'oxygène et former de l'acide oxalique.

$$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8.$$

(*b*) L'alcool ordinaire, en prenant 10 équivalents d'oxygène, se change en acide oxalique par élimination de 2 (H^2O^2).

$$C^4H^6O^2 + 10\ O = C^4H^2O^8 + 2\ (H^2O^2).$$

(*c*) Le glycol, chauffé avec de la potasse, à 250°, forme de l'oxalate de potasse, dont il est facile d'isoler l'acide oxalique.

$$C^4H^6O^4 + 2\,(KOHO) = C^4K^2O^8 + H^6.$$

(*d*) Le cyanogène, en se décomposant au contact de l'eau, donne de l'acide oxalique :

$$2\,(C^2Az) + 4\,(H^2O^2) = C^4H^2O^8 + 2\,(AzH^3).$$

II. — *Extraction.* 1° On fabrique l'acide oxalique en grand en Suisse et en Souabe ; on l'extrait des tiges et des feuilles de l'oxalis acetosella (alleluia, surelle, petite oseille), du rumex acetosa (grande oseille) et de plusieurs autres oxalis et rumex.

On pile les plantes quand elles sont en pleine vigueur ; on en extrait le suc par expression ; on le clarifie soit par la chaleur seule, soit en le faisant bouillir avec un peu d'argile blanche, qui forme une claque insoluble avec les matières colorantes (Souabe). On filtre le suc clarifié et on l'évapore en consistance sirupeuse ; on abandonne cette solution pendant cinq à six semaines ; le sel d'oseille se dépose peu à peu en cristaux colorés que l'on purifie par des cristallisations répétées.

100 kilos d'oseille donnent environ 320 grammes d'oxalate acide de potasse bien pur.

On redissout ce sel dans l'eau bouillante et on ajoute de l'acétate de plomb liquide, tant qu'il se forme un précipité ; il s'opère une double décomposition qui donne de l'acétate de potasse soluble et de l'oxalate de plomb insoluble. On recueille le précipité, on le lave à l'eau chaude pour enlever tout l'acétate, on le délaye dans 8 à 10 parties d'eau et on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique en excès ; l'acide oxalique est mis en liberté ; le sulfure de plomb se précipite ; on filtre la liqueur qui est très-acide ; on la concentre et on obtient, par le refroidissement, de petites aiguilles d'acide oxalique ; une nouvelle cristallisation donne de beaux cris-

taux qui sont des prismes rhomboïdaux obliques, contenant 4 équivalents d'eau de cristallisation.

2° On pourrait encore extraire l'acide oxalique de la barille, en préparant le suc comme celui de l'oseille, le clarifiant, le précipitant par une solution de chlorure de calcium qui donnerait un précipité d'oxalate de baryte; ce précipité recueilli, lavé, serait décomposé par l'acide sulfurique étendu d'eau. Le reste comme plus haut (Gay-Lussac).

III. *Préparation commerciale.*— L'acide oxalique prend naissance dans une foule de réactions; tous les corps oxydants, c'est-à-dire les corps qui cèdent facilement leur oxygène, comme l'acide azotique, l'oxyde puce de plomb, le permanganate de potasse, l'acide chromique, transforment en acide oxalique une foule de matières organiques, et principalement les corps neutres qui contiennent l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions de l'eau.

Le Codex n'en donne pas de mode de préparation, parce qu'on le trouve en abondance dans le commerce. Voici quelques uns des procédés les plus usités :

1° Sucre blanc................	200
Acide nitrique.............	1200

On met le sucre et la moitié de l'acide azotique dans une cornue; on chauffe le mélange tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes; quand elles cessent, on évapore la solution au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle soit réduite au sixième de son volume, et on laisse refroidir. On obtient ainsi des cristaux d'acide oxalique; on décante l'eau-mère, que l'on traite de la même façon par l'autre moitié d'acide azotique.

Il ne faut pas employer toute la quantité d'acide azotique d'un seul coup, parce qu'un excès d'acide produit une réaction trop vive et change une partie de l'acide oxalique produit en acide carbonique, par une oxydation plus avancée.

Le sucre donne par ce procédé 60 % de son poids d'acide oxalique.

2° Amidon..................	1
Acide nitrique à 1.42........	8
Eau......................	10

On fait bouillir le mélange dans une capsule ou dans une cornue; quand les vapeurs rutilantes cessent, on évapore comme dans le procédé précédent, et l'on obtient, par le refroidissement, des cristaux d'acide oxalique.

Mais l'amidon ne donne environ que le huitième de son poids d'acide oxalique.

3° Procédé de MM. Laurent, Castelhaz et Basset.

Pour 100 de matières animales, telles que rognures de cuirs, bourre, poils, marcs de colle, déchets de tannerie, etc., on prend 100 parties d'acide sulfurique à 66°, étendu de quatre fois son volume d'eau. On porte le mélange à l'ébullition pendant quelque temps; il y a désagrégation de la matière. On ajoute de nouveau 100 parties d'eau, puis, peu à peu, 100 parties d'acide azotique à la température de 80°. La dissolution est rapide; au bout de quelque temps, on soutire et on abandonne le liquide à la cristallisation; les cristaux sont repris par l'eau et épurés par les moyens connus. Il manque à ce procédé un renseignement important, c'est le rendement.

4° Procédé anglais :

	Sciure de bois..................	q. s.
	Solution de potasse caustique à 36°B.	50
Ou bien	— soude caustique........	100

On fait une pâte avec la sciure de bois et la solution alcaline; on chauffe cette pâte pendant deux heures à 200° ou 250° sur des plaques en tôles. La potasse agit comme un corps oxydant en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène se porte sur

la matière organique, et forme ainsi de l'oxalate de potasse ou de soude; on traite cet oxalate par la chaux. On obtient par là de l'oxalate de chaux insoluble, qu'on décompose par l'acide sulfurique. On retrouve dans la liqueur la potasse ou la soude, qui peuvent servir à de nouvelles opérations.

Enfin il existe encore une foule d'autres procédés pour la préparation de l'acide oxalique; mais ceux qui viennent d'être exposés sont les plus importants, et je crois inutile de m'arrêter davantage sur ce sujet.

Altérations. — L'acide oxalique peut être altéré par de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, des sels de cuivre, de fer, de plomb provenant de sa préparation et des vases employés à cet usage.

1° L'acide nitrique se reconnaît facilement à ce qu'il jaunit les bouchons des vases qui renferment l'acide.

Pour le reconnaître plus sûrement, on dissout l'acide dans l'eau; on le sature par la potasse; on trempe des bandes de papier dans la solution saline; on le dessèche et on l'allume; s'il y a du nitre, le papier brûle avec scintillation et continue à se consumer quand on éteint la flamme.

On peut encore ajouter dans la solution saline un peu d'acide sulfurique et de tournure de cuivre; l'acide azotique mis en liberté attaque le cuivre et dégage des vapeurs rutilantes qui rougissent le papier trempé dans la teinture de Gayac.

2° L'acide sulfurique est facilement décélé par une solution étendue de chlorure de baryum.

3° Les sels métalliques sont faciles à reconnaître par leurs réactifs ordinaires.

Falsifications. — On peut falsifier l'acide oxalique par le sel d'oseille, les sulfates de potasse et de magnésie, l'alun, l'acide tartrique.

1° *Sel d'oseille.* — On évapore à siccité et on traite le résidu par l'alcool qui ne dissout que l'acide oxalique. La partie insoluble dans l'alcool, reprise par l'eau, exerce une réaction alcaline sur le tournesol.

2° *Sulfate de potasse et de magnésie.* — On évapore à siccité; on traite par l'alcool; les sulfates ne sont pas dissous; on les reprend par l'eau et on essaye la solution par les réactifs connus.

3° *Alun.* — Il suffit de traiter par le chlorure de baryum, qui donne un précipité de sulfate insoluble dans l'acide azotique; par le chlorure de platine, qui donne un précipité jaune de chlorure double de platine et de potasse; par l'ammoniaque qui précipite l'alumine.

4° *Acide tartrique.* — Une solution concentrée de carbonate de potasse formerait avec l'acide tartrique un précipité cristallin de crème de tartre qui, projeté sur des charbons ardents, répandrait une odeur caractéristique de caramel.

Action sur l'économie. — « L'expérience journalière démontre, dit M. Wurtz, que l'ingestion de petites doses d'acide oxalique ou d'un oxalate ne produit aucun effet nuisible; il n'en est point ainsi lorsqu'on ingère cet acide à la dose de 10, 15 et 20 grammes; il produit alors des accidents toxiques qui peuvent être mortels.

L'acide oxalique exerce sur l'économie une action qui tient en quelque sorte le milieu entre celle des poisons irritants et celle des poisons narcotiques. En solution concentrée, il ramollit les tissus et détermine des phénomènes d'inflammation locale évidents, moins intenses pourtant que ceux que produit l'acide sulfurique.

En solution étendue, il ne produit point de tels désordres; mais,

chose digne de remarque, son action est plus intense à dose égale. Il est alors absorbé et agit puissamment sur le cœur et les centres nerveux. Les mouvements du cœur sont ralentis, et les malades tombent dans un état de prostration, quelquefois de paralysie. La peau se refroidit, les ongles deviennent cyanosés. Cette action déprimante en est extrêmement rapide, et l'on a des exemples d'empoisonnements par l'acide oxalique, qui ont été suivis de mort au bout de quelques minutes.

L'acide oxalique est donc un poison redoutable, et pour en combattre les effets, il faut se hâter de remplir les deux indications suivantes : évacuer ce poison par des vomitifs; le neutraliser aussi rapidement que possible par de l'eau de chaux, ou par de la craie réduite en bouillie, ou par des coquilles d'œufs pulvérisées, ou par de la magnésie. »

Recherches toxicologiques. — Pour rechercher l'acide oxalique dans un cas d'empoisonnement, on délaye, avec de l'eau distillée, les produits des vomissements ou les autres liquides provenant de l'estomac, ou bien, si l'on a affaire à des matières solides, on les divise et on les chauffe pendant une demi-heure au bain-marie. Par ce moyen on dissout l'acide oxalique et ses sels de potasse, et on coagule en partie l'albumine.

On filtre alors; mais, comme il est très-important de ne pas confondre l'acide oxalique libre avec le sel d'oseille, avant d'avoir recours aux réactifs, on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'en consistance de miel, et on traite par l'alcool absolu qui ne dissout que l'acide oxalique; le sel d'oseille reste dans le résidu; on filtre; on évapore la solution alcoolique, et on recherche l'acide oxalique dans cette liqueur, au moyen des réactifs précédemment indiqués.

Si on ne retrouve pas l'acide oxalique libre, on cherche le sel d'oseille dans le résidu; pour cela on traite ce résidu par l'eau distillée, on filtre, et on essaye une partie de la liqueur. Mais

comme il faut toujours, autant que possible, présenter l'aeide à l'état libre, on transformera l'oxalate en aeide oxalique au moyen de l'acétate de plomb, d'après le procédé exposé plus haut en traitant de l'extraction de l'aeide oxalique.

Enfin, si on avait administré eomme eontre-poison de la magnésie et de la chaux qui auraient formé des oxalates insolubles, il faudrait traiter les matières par l'aeide ehlorhydrique ; eet aeide dissoudrait les oxalates insolubles dans l'eau ; il ne resterait plus alors qu'à faire bouillir eette solution avee du earbonate de potasse, pour former un oxalate alealin qu'on déeomposerait par les proeédés eonnus.

Usages. — 1° L'aeide oxalique est employé en grande quantité dans les fabriques de toiles peintes, eomme rongeur, afin de détruire le mordant sur les parties de l'étoffe qui doivent conserver leur blancheur.

On s'en sert aussi pour l'avivage de quelques eouleurs.

2° Dans l'éeonomie domestique, on s'en sert pour enlever du linge les taehes d'enere et de rouille ; pour nettoyer les objets en cuivre poli. Ces deux usages reposent sur la faeulté que l'acide oxalique possède de former des sels très-solubles avee les oxydes de fer et de cuivre. L'eau de cuivre, n'est autre ehose qu'une dissolution d'aeide oxalique ou de sel d'oseille, à laquelle on ajoute parfois de l'aeide sulfurique et de la terre pourrie.

3° On s'en sert encore pour faire de l'enere bleue. On met en contact 8 parties de bleu de Prusse avec 2 p. d'aeide sulfurique ; on ajoute ensuite 1 p. d'aeide oxalique et 25 p. d'eau ; on obtient ainsi une belle encre bleue.

4° En médeeine, on l'employe comme rafraîehissant en limonade et en pastilles *contre la soif*, dont voici une formule :

Oxalate de potasse......	12 gr.
Sucre blanc...........	500
Gomme adragante.......	5
Eau..................	44
Essence de citrons.....	16 gouttes.

ACIDE BENZOÏQUE.

Historique. — C'est vers la fin du XVIe siècle que l'acide benzoïque fut découvert par Blaise de Vigenère. En chauffant le benjoin, il vit se sublimer des aiguilles odorantes et âcres qu'il nomma moelle, ou aiguilles blanches, ou fleurs de benjoin.

Composition. — L'acide benzoïque existe à l'état anhydre et à l'état hydraté; sous ce dernier état, il a pour formule $C^{14}H^5O^3$, HO ou $C^{14}H^6O^4$; c'est un acide monobasique, de la classe des acides aromatiques, dont la formule générale est : $C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

Acide	benzoïque	=	$C^{14}H^6O^4$.
—	toluique		$C^{16}H^8O^4$.
—	xylénique		$C^{18}H^{10}O^4$.
—	cuminique		$C^{20}H^{12}O^4$.
—	cyminique		$C^{22}H^{14}O^4$.

Ils dérivent des alcools $C^{2n}H^{2n-6}O^2$ et par conséquent, l'acide benzoïque correspond à l'alcool benzoïque $C^{14}H^8O^2$.

Propriétés physiques. — L'acide benzoïque est solide, blanc, brillant; il n'a pas d'odeur quand il est parfaitement pur, mais le plus souvent il conserve l'odeur de benjoin dont on le retire.

Sa saveur, d'abord faiblement acide, devient mordicante à la longue.

Il cristallise de deux façons différentes, selon qu'il a été obtenu par sublimation ou par évaporation spontanée de sa solution alcoolique.

Par sublimation, il cristallise en aiguilles qui sont des prismes droits à base rhombe; par évaporation il donne des lamelles plus volumineuses.

Il est peu soluble dans l'eau; 200 parties d'eau à 0°, et 13 p. d'eau bouillante n'en dissolvent qu'une partie.

Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 121°, répand des vapeurs abondantes à 145°, et bout à 250°; ses vapeurs dont la densité est 4.27 sont âcres, irritantes et excitent la toux.

Il est très-inflammable et brûle avec une flamme blanche un peu fuligineuse.

Propriétés chimiques. — Quand on fait passer des vapeurs d'acide benzoïque à travers un tube rempli de pierre ponce chauffée au rouge, il se dédouble en acide carbonique et en benzine (Barreswill).

$$C^{14}H^6O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^6.$$

et même si la température est très-élevée, une partie de la benzine se change en naphtaline $C^{20}H^8$ (Wurtz).

On peut opérer le même dédoublement en distillant l'acide benzoïque avec un excès de chaux caustique (Mitscherlich).

Rôle chimique. — L'acide benzoïque est un acide monobasique, c'est-à-dire qu'un seul de ses équivalents d'hydrogène est basique et peut être remplacé par un métal. Il ne forme donc qu'une seule classe de benzoates, qui sont presque tous solubles dans l'eau et dans l'alcool; s'il forme des benzoates acides, c'est par la combinaison d'un nouvel équivalent d'acide libre avec le benzoate neutre.

Il ne peut également former qu'un seul éther avec chaque alcool.

Le benzoate d'ammoniaque, que l'on prépare en faisant simplement dissoudre à chaud l'acide benzoïque dans un excès d'ammoniaque, soumis à la distillation sèche, donne de l'eau, et le *benzonitrile :*

$$C^{14}H^5(AzH^4)O^4 = 2(H^2O^2) + C^{14}H^5Az.$$

Quand on traite, non plus l'acide benzoïque, mais un de ses dé-

rivés, le chlorure de benzoïle, par l'ammoniaque, on obtient la *benzamide*.

$$C^{14}H^{5}ClO^{2} + AzH^{3} = HCl + C^{14}H^{7}AzO^{2}.$$

C'est une véritable amide intermédiaire entre le benzoate d'ammoniaque et le benzonitrile, dont il ne diffère que par H^2O^2.

L'acide benzoïque est un des acides qui subit les plus curieuses transformations pour former des acides conjugués avec le chlore, le brome, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'amidogène (Az H^2).

En effet : 1° Le *chlore* et le *brome* peuvent donner avec l'acide benzoïque trois acides chloro et bromo-benzoïques par substitution de 1, 2, 3 équivalents de chlore ou de brome à 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène.

$$C^{14}H^{5}ClO^{4}.$$
$$C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{4}.$$
$$C^{14}H^{3}Cl^{3}O^{4}.$$

Le premier prend naissance dans plusieurs réactions, et jouit de propriétés différentes, suivant son origine. On peut le préparer: 1° en traitant l'acide benzoïque par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse; 2° par le perchlorure d'antimoine et l'acide benzoïque.

2° L'acide benzoïque fondu et pulvérisé, ajouté peu à peu dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré, et de 1 partie d'acide azotique, donne naissance à l'acide *nitro-benzoïque* $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$.

Soumis à une ébullition prolongée avec l'acide azotique fumant, il se change en acide *binitro-benzoïque* : $C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4}$.

3° L'acide benzoïque s'unit à l'acide sulfurique hydraté et anhydre pour former l'acide *sulfo-benzoïque* $C^{14}H^{5}(S^{2}O^{6})O^{4}$ (Mitscherlich).

4° L'acide benzoïque peut encore fournir l'acide *benzamique* ou amido-benzoïque $C^{14}H^{5}(AzH^{4})O^{4}$ que M. Zinin a obtenu en réduisant l'acide nitro-benzoïque par le sulfhydrate d'ammoniaque.

5° enfin, en terminant cet exposé du rôle chimique et des transformations de l'acide benzoïque, j'ajouterai qu'il donne du chlorure de benzoïle quand on fait réagir sur lui l'oxychlorure de phosphore (Cahours), et qu'ensuite ce chlorure attaque à 130° le benzoate de potasse pour donner naissance à l'*acide benzoïque anhydre* (Gerharht).

$$PhO^2Cl^3 + 3\,(C^{14}H^6O^4) = PhO^5,3HO + 3\,(C^{14}H^5ClO^2)$$
$$C^{14}H^5ClO^2 + C^{14}H^5KO^4 = KCl + C^{28}H^{10}O^6.$$

On voit que la formule de cet acide anhydre est doublée comme celle de l'acide acétique anhydre.

Il est en prismes obliques, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther; il est neutre au tournesol.

Il fond à 24° et bout vers 320°.

L'eau bouillante le convertit à la longue en acide hydraté; les alcalis accélèrent cette transformation.

L'acide chlorhydrique le dédouble en acide benzoïque et en chlorure de benzoïle.

$$C^{28}H^{10}O^6 + HCl = C^{14}H^5ClO^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Caractère distinctif. — L'acide benzoïque hydraté forme dans la solution de perchlorure de fer un précipité rouge de benzoate de fer tout à fait insoluble, et qui a servi quelquefois à la séparation du fer et du manganèse à la place du succinate d'ammoniaque.

État naturel. — L'acide benzoïque existe principalement dans le benjoin amygdaloïde, qui découle d'incisions faites au tronc du styrax benzoin, arbre de la famille des styracinées, qui croît aux îles de la Sonde et dans la presqu'île de Malacca. Ce benjoin est formé de larmes blanches empâtées dans une résine rougeâtre; il renferme : 1 huile volatile; 3 résines différentes de l'acide benzoïque et d'autres matières peu étudiées et moins importantes.

On a encore trouvé l'acide benzoïque dans le baume de Tolu,

dans la sauge, la vanille, le sang-dragon, l'écorce du calamus aromaticus et de bouleau, les fleurs de mélilot, le pois chiche, le bois de gayac, plusieurs champignons, dans le castoréum, l'urine putréfiée de l'homme et des animaux et dans l'urine fraîche des ruminants.

Préparation. Par synthèse : (*a*) L'acide benzoïque se forme quand on fait réagir l'acide chloroxycarbonique sur la benzine; il se forme du chlorure de benzoïle :

$$C^{12}H^6 + C^2O^2Cl^2 = HCl + C^{14}H^5ClO^2.$$

Puis ce chlorure, traité par l'eau, donne de l'acide benzoïque :

$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = HCl + C^{14}H^6O^4.$$

(*b*) Par l'oxydation de l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzoïque exposée à l'air et à la lumière :

$$C^{14}H^6O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^4.$$

(*c*) Par l'oxydation directe de l'alcool benzoïque :

$$C^{14}H^8O^2 + O^4 = C^{14}H^6O^4 + H^2O^2.$$

(*d*) Par l'oxydation de l'acide cinnamique ($C^{18}H^8O^4$) au moyen de l'acide chromique naissant ou de l'acide azotique étendu et bouillant.

(*e*) Par la distillation sèche de l'acide quinique avec une foule d'autres produits de décomposition.

(*f*) Par l'acide hippurique, qui existe dans l'urine du cheval; on concentre cette urine, et l'on obtient par refroidissement des cristaux d'acide hippurique; on redissout ces cristaux, et on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui n'agit que pour dé-

composer l'eau, il se forme de la glyeoeolle et de l'aeide benzoïque qui se précipite :

$$C^{18}H^{9}AzO^{6} + H^{2}O^{2} + HCl = HCl + C^{4}H^{5}AzO^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

(*g*) Par la naphtaline (proeédé de MM. Paul et Ernest Depouilly).

La naphtaline ($C^{20}H^{8}$) retirée du goudron de houille provenant de la fabrieation du gaz est traitée par l'acide chlorhydrique, qui la transforme en ehlorure; ee ehlorure de naphtaline, traité à son tour par l'aeide azotique, donne de l'aeide *phthalique* $C^{16}H^{6}O^{8}$; cet aeide, mis en présence d'un exeès de ehaux, forme du phthalate de ehaux ($C^{16}H^{4}Ca^{2}O^{8}$); et enfin, ee sel ehauffé avee de la ehaux pendant quelques heures à une température de 330° à 350°, à l'abri d'une trop grande quantité d'air, se déeompose entièrement en earbonate et en benzoate de chaux :

$$C^{16}H^{4}Ca^{2}O^{8} + CaOHO = 2\,(CO^{3}CaO) + C^{14}H^{5}CaO^{4}.$$

le benzoate de ehaux est soluble; on filtre, et on le déeompose par l'aeide ehlorhydrique, qui forme du ehlorure de ealcium soluble et de l'aeide benzoïque insoluble; on les sépare par filtration :

II. *Préparation industrielle.* — 1° Proeédé du Codex :

Acide benzoïque par sublimation.
(Acidum benzoïcum sublimatione paratum).

Benjoin amygdaloïde...........	1000
Sable fin......................	1000

Réduisez le benjoin en poudre grossière, mélangez-le exaetement avee le sable, placez le mélange dans une terrine qui puisse supporter l'aetion de la ehaleur; reeouvrez la terrine d'une feuille de papier à filtrer gris que vous eollerez sur les bords, de manière à tendre le papier.

Placez ensuite sur la terrine un long cône de earton blanc, qui

puisse s'adapter exactement par sa base aux bords de la terrine, bouchez les jointures avec des feuilles de papier collé.

Placez ensuite la terrine sur un feu modéré, de telle sorte que le fond seulement soit exposé à l'action de la chaleur pendant une heure ou deux ; laissez refroidir et délutez.

L'acide dont les vapeurs ont été filtrées en quelque sorte à travers le papier gris, se sera condensé sous forme de longues aiguilles blanches à la surface intérieure du cône de carton ou au-dessus du papier.

On est dirigé dans la conduite de l'opération par les vapeurs blanches qui se dégagent par une petite ouverture qu'il convient de laisser au sommet du cône. Lorsque ces vapeurs sont abondantes, on ralentit le feu ; on l'active lorsqu'elles sont peu apparentes.

Le résidu réduit en poudre et chauffé de nouveau fournit une seconde portion d'un produit moins blanc que le précédent.

1,000 grammes de benjoin peuvent donner 40 grammes d'acide benzoïque : l'acide ainsi obtenu est cristallisé en lames blanches et brillantes douées d'une odeur aromatique agréable.

Acide benzoïque par voie humide.

Acidum Benzoïcum aquâ mediante paratum.

Benjoin en poudre	2000
Chaux éteinte	1000
Acide chlorhydrique	500

Mêlez la chaux éteinte avec le benjoin, délayez le mélange dans 6 litres d'eau, et faites bouillir pendant une demi-heure dans une chaudière de fonte, en remuant continuellement ; filtrez sur une toile. Délayez le résidu dans une nouvelle quantité d'eau ; faites bouillir et filtrez de nouveau.

Répétez ces opérations une troisième fois, puis réunissez les li-

queurs; réduisez à 5 litres par évaporation et ajoutez de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide.

L'acide benzoïque se sépare et cristallise par le froidissement; comme il est mêlé avec une petite quantité de matière résineuse, il est nécessaire de le purifier par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

2° *Procédé Wœhler.*

Benjoin........................	1
Alcool........................	1

On fait une teinture concentrée par macération; on filtre, on traite par un égal volume d'acide chlorhydrique qui précipite la résine. On a alors un liquide contenant de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque. On distille l'alcool, et quand la liqueur devient sirupeuse, on change de récipient, car l'alcool qui n'a pas distillé forme alors de l'éther benzoïque; on ajoute de l'eau, on porte à l'ébullition; la vapeur d'eau entraîne l'éther benzoïque, qui se concentre en un liquide huileux. On le décompose par la potasse, qui régénère l'alcool et forme du benzoate de potasse.

$$C^{18}H^{10}O^4 + KOHO = C^4H^6O^2 + C^{14}H^5KO^4.$$

A son tour, ce benzoate est décomposé par un acide et laisse déposer l'acide benzoïque.

Altérations. — L'acide benzoïque, préparé par sublimation, peut être altéré par une huile empyreumatique; on le reconnaît facilement à sa couleur jaune et parce que l'acide prend une coloration brune quand on le traite par l'acide sulfurique.

Quand il est préparé par voie humide, il peut être altéré: 1° par la résine du benjoin. On a vu que l'on purifie alors l'acide par une nouvelle cristallisation; quelquefois aussi, dans la préparation, on

évite cet inconvénient en faisant passer un courant d'acide carbonique qui précipite la chaux et la résine à l'état de carbonates insolubles; on filtre bouillant; l'acide benzoïque cristallise par refroidissement.

2° Par l'acide chlorhydrique employé en excès; on dissout l'acide benzoïque dans l'eau et on essaye la liqueur par l'azotate d'argent.

Falsifications. — L'acide benzoïque a été falsifié avec de l'acide hippurique, de l'acide cinnamique, du sucre et différentes matières minérales, comme l'amianthe, le carbonate et le sulfate de chaux.

Pour reconnaître ces falsifications, on doit d'abord essayer si l'acide est soluble dans l'alcool et entièrement volatilisable; les matières minérales sont fixes et insolubles dans l'alcool.

On recherche ensuite : 1° L'*acide hippurique*, en traitant par l'acide azotique, évaporant à siccité et ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque : il se forme une belle coloration rouge.

2° L'*acide cinnamique*, en distillant avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ; l'acide cinnamique est oxydé et donne une odeur manifeste d'amandes amères.

3° Le *sucre*, en traitant par l'acide sulfurique qui le colore en brun.

Usage. — L'acide benzoïque odorant, que l'on retire du benjoin, est quelquefois usité en médecine comme excitant; il entre dans les pilules balsamiques de Morton que leur inventeur a préconisées pour la guérison de la phthisie ; en voici la formule:

Poudre de cloportes...........	18
Poudre de gomme ammoniaque...	9
Fleurs de benjoin..............	6
Poudre de safran	1
Poudre de baume de Tolu........	1
Baume de soufre anisé..........	5

L'acide benzoïque n'est pas brûlé dans l'économie; d'après M. Ure, on le rend par les urines à l'état d'acide hippurique quand on l'a pris sans mélange.

D'après des observations plus récentes, il se transformerait dans le corps en acide succinique; il paraît même que l'on peut opérer la même transformation en faisant bouillir l'acide benzoïque avec l'oxyde puce de plomb, en présence d'un peu d'acide sulfurique; il se dégage de l'acide carbonique, et, si on interrompt l'opération avant que tout l'acide benzoïque ait disparu, on trouve dans la solution de l'acide succinique.

$$C^{14}H^6O^4+O^{16}=C^8H^6O^8+3(C^2O^4)$$

Mais on n'en trouve jamais beaucoup parce qu'il s'oxyde lui-même, en présence de l'oxyde puce de plomb; il faut qu'il reste toujours beaucoup d'acide benzoïque inaltéré dans la liqueur.

ACIDE TANNIQUE.

On a donné le nom de tannins à un certain nombre de composés très-répandus dans les végétaux, légèrement acides, et de saveur astringente. On les a rencontrés dans la noix de galle, dans les racines de ratanhia, bistorte, tormentille, consoude, etc.; dans les écorces de chêne, de racine de grenadier, de monésia, de quinquina, d'orme, de saule, de hêtre, de pins et de sapins; dans les feuilles de ronce, de myrte, d'aigremoine, d'uva ursi, de thé; dans les sommités de sumac; dans les fleurs de brayera, de roses rouges; dans les fruits, comme les pépins de raisin, le café, les glands de chêne, l'écorce de grenades; et enfin, dans les sucs astringents du commerce, le kino, le cachou, le suc d'acacia, etc.

Berzélius les a divisés comme il suit:

Acide gallotannique.......	$C^{54}H^{22}O^{34}$
Acide quercitannique......	$C^{54}H^{22}O^{34}$
Acide catéchique.........	$C^{34}H^{18}O^{14}$
Acide cafétannique........	$C^{28}H^{16}O^{14}$
Acide quinotannique......	$C^{28}H^{16}O^{14}$
Acide morintannique (du morus tinctoria)........	$C^{36}H^{16}O^{20}$

Comme on le voit, ils s'éloignent beaucoup les uns des autres par leurs formules; leurs propriétés offrent les mêmes différences. Toutefois, ils se rapprochent tous et se ressemblent par les deux caractères suivants:

1° Tous précipitent la gélatine et les matières albuminoïdes de leurs solutions, et forment avec la peau animale une substance imputrescible que tout le monde connaît, c'est le cuir.

2° Tous déterminent dans les sels de fer au maximum, une coloration plus ou moins noire. Sous ce rapport, on peut les diviser en trois catégories: (*a*) les tannins qui donnent une coloration noire bleuâtre (noix de galle, écorce de chêne, etc.); (*b*) les tannins qui donnent une coloration noir-verdâtre (quinquina, cachou, thé, café, etc.); (*c*) les tannins qui donnent une coloration gris-verdâtre (ratanhia, absinthe, ortie, etc).

Je ne m'occuperai ici que des acides gallotannique et quercitannique souvent confondus parce qu'ils ont même composition et à peu près les mêmes propriétés. Ils forment le tannin proprement dit qui est, sans contredit, le plus important de tous, et par ses applications industrielles et par son emploi en médecine.

Historique. — Les propriétés de la noix de galle ont été connues de toute antiquité. Pline au livre XXXIV, chapitre 11 de son Histoire naturelle parle de son emploi comme réactif du fer; mais les anciens n'ayant aucune idée de la constitution des corps ne savaient pas expliquer cette action.

Tachenius, au milieu du XVII° siècle, généralisa l'emploi de la

noix de galle pour la distinction des dissolutions métalliques, mais sans avoir une idée plus nette de sa composition.

Ce n'est qu'à la fin du siècle dernier que Séguin, et quelques années plus tard, en 1798, Proust isola le principe astringent de la noix de galle, auquel il donna le nom de *Tannin.*

Berzelius l'étudia et le premier publia quelques travaux exacts sur ses propriétés; après lui M. Pelouse indiqua la méthode que l'on suit encore aujourd'hui pour l'obtenir à l'état de pureté. D'autres chimistes illustres, Pelletier, Robiquet, Bouillon-Lagrange, M. Chevreul ont complété peu à peu son histoire; et enfin M. Strecher, en 1851, fixa sa composition et sa formule, et découvrit son dédoublement en acide gallique et en glucose.

Composition. — La formule de l'acide tannique est très-élevée, c'est $C^{54} H^{22} O^{34}$; d'après le mode de dédoublement découvert par M. Strecker en vertu duquel il donne, sous l'influence des acides étendus, un acide bien défini et de la glucose, on a conclu que c'est un glucoside. Ce tannin est le seul chez lequel on a constaté jusqu'à présent cette propriété; on n'a donc pas encore pu classer les autres, mais il y a lieu de croire d'après la complication de leurs formules et quelques-unes de leurs propriétés, que tous se rattachent à la classe des glucosides.

Propriétés physiques. — L'acide tannique est amorphe, solide, léger, spongieux, inodore; il possède une saveur très-astringente.

Il est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther pur.

Sa solution aqueuse rougit le tournesol et décompose les carbonates.

Propriétés chimiques. — *Action de l'air.* L'acide tannique pur ne s'altère pas à l'air sec; aussi doit-on toujours le conserver en poudre et ne le dissoudre qu'au moment du besoin.

Sa dissolution se conserve également sans altération à l'abri de l'air; mais aussitôt qu'elle est en contact avec lui, l'acide qu'elle renferme subit une transformation nommée *fermentation gallique*, à la suite de laquelle il dégage de l'acide carbonique et dépose de l'acide gallique $C^{14}H^{6}O^{10}$.

Cette réaction est activée à l'ébullition par les alcalis et par les acides énergiques; il se forme dans ces circonstances de l'acide gallique et de la glucose cristallisable, identique à la glucose ordinaire (Strecker).

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 4\,(H^{2}O^{2}) = 3\,(C^{14}H^{6}O^{10}) + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Action de la chaleur. — L'acide tannique chauffé commence par fondre; à 210° ou 215° il se décompose en donnant de l'acide carbonique provenant sans doute de la glucose qui est brûlée, de l'*acide pyrogallique* $C^{12}H^{6}O^{6}$ et de l'acide métalgallique $C^{12}H^{4}O^{4}$, provenant tous deux de la décomposition de l'acide gallique formé tout d'abord comme dans la réaction précédente.

Action des acides et des bases. — Outre que ces bases facilitent le dédoublement de l'acide tannique en glucose et en acide gallique, ils peuvent encore exercer sur lui, soit à froid, soit à chaud, une foule de réactions fort curieuses dans lesquelles plusieurs acides prennent naissance. Mais il serait trop long d'énumérer ici toutes ces transformations. Je me bornerai à dire que le tannin chauffé avec l'acide azotique fournit de l'acide oxalique, et je passe de suite aux caractères spécifiques du tannin.

Caractères spécifiques. — 1° Beaucoup d'acides minéraux, comme les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, borique, etc., précipitent en blanc la solution d'acide tannique. Ce précipité n'est pas, comme on l'avait cru, une combinaison des deux corps, mais un dépôt de tannin qui est moins soluble dans les acides que dans l'eau; une preuve en faveur de cette supposition c'est que le précipité se redissout quand on ajoute de l'eau.

1° L'acide tannique précipite un grand nombre de solutions métalliques :

(*a*) Avec les sels de fer au minimum il ne donne rien, à moins qu'ils ne soient très-concentrés; mais il forme dans les sels de fer au maximum un précipité noir bleuâtre qui n'est pas autre chose que l'encre ordinaire;

(*b*) Il précipite les sels de cuivre en blanc bleuâtre; les sels de plomb en blanc ;

(*c*) Il donne un précipité blanc dans la solution d'émétique.

3° L'acide tannique est un réducteur assez énergique; il décolore le permanganate de potasse en lui enlevant de l'oxygène, et colore la solution d'acide iodique parce qu'il met l'iode en liberté.

4° L'acide tannique forme avec les alcaloïdes des précipités caractéristiques, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

5° Il donne dans les solutions de gélatine un précipité blanc, floconneux, soluble quand on le chauffe avec un excès de gélatine.

6° Il précipite également l'amidon et l'albumine.

7° Il forme avec les peaux animales une combinaison insoluble, imperméable, imputrescible : c'est le cuir. La réaction est très-curieuse; d'abord le tannin est précipité de sa solution aqueuse par la peau fraîche, puis il est peu à peu absorbé jusqu'à ce que l'eau n'en conserve pas la moindre trace; c'est même un moyen d'analyser une solution de tannin, car l'augmentation de poids de la peau indique la quantité de tannin absorbé. De plus, quand ce tannin contient de l'acide gallique, ce moyen permet également de constater sa présence, car il n'est pas absorbé et reste dans la solution aqueuse.

Rôle chimique. — L'acide tannique est un acide tribasique; il peut donc former plusieurs espèces de sels avec une même base. Les tannates étudiés pour M. Büchner sont généralement peu stables; tous sont insolubles, à l'exception des tannates alcalins qui s'altèrent rapidement à l'air en formant des acides colorés en

brun foncé que M. Büchner a appelés acides tannoxylique et tannomélanique.

Etat naturel. — L'acide tannique existe, comme on le sait, dans dans l'écorce de chêne et de sumac, et surtout dans la noix de galle, excroissance formée par la piqûre d'un insecte hyménoptère, le cynips gallæ tinctoriæ, sur les feuilles, les branches et les bourgeons du quercus infectoria.

Or, ces deux tannins ne sont pas complétement identiques. M. Wagner les distingue en tannin physiologique et tannin pathologique.

1° Le tannin physiologique ou quercitannique se trouve à l'état normal dans les plantes, et notamment dans les écorces qui servent au tannage des peaux.

2° Le tannin pathologique ou gallotannique résulte d'une affection causée par la piqûre du cynips, comme il a été dit.

Ces deux tannins ont des propriétés communes, mais ils diffèrent aussi sur d'autres points.

Voici leurs propriétés communes : Tous deux sont astringents, c'est-à-dire qu'ils affectent de même les papilles de la langue.

Tous deux précipitent les persels de fer et de vanadium.

Tous deux enlèvent l'oxygène au caméléon minéral, à l'acide chromique, à l'oxyde d'or et à l'oxyde d'argent.

Tous deux brunissent en présence des alcalis en absorbant l'oxygène de l'air.

Voici maintenant les traits qui les distinguent :

Tannin pathologique.	*Tannin physiologique.*
1° Sous l'influence des acides ou de la fermentation il se dédouble en acide gallique et en glucose.	1° Ne se dédouble pas.
2° A la distillation sèche il donne de l'acide pyro-gallique, $C^{12}H^6O^6$.	2° Il donne de l'acide oxyphénique $C^{12}H^6O^4$.
3° Précipite complétement la gélatine, mais le précipité se putréfie dans l'eau.	3° Précipité imputrescible avec la gélatine.
4° Agit sur le corium, mais ne le transforme pas en cuir capable de résister à la putréfaction.	4° Forme du cuir et sert à cet usage dans les tanneries.

Préparation. Procédé du Codex. — (Acidum tannicum.)

Noix de galle en poudre fine....	250
Éther sulfurique pur...... ...	1500
Alcool à 90°.................	75
Eau distillée................	10

Introduisez la poudre de noix de galle dans une allonge de verre qui entre à frottement dans le goulot d'une carafe de cristal, et qui puisse être fermée à sa partie supérieure par un bouchon de verre usé à l'émeri. Mêlez d'autre part l'éther, l'alcool et l'eau et versez successivement sur la poudre de noix de galle que vous aurez tassée légèrement.

La carafe et l'allonge étant toutes deux imparfaitement bouchées, il passera peu à peu un liquide qui se partagera en deux couches : l'une inférieure de consistance sirupeuse et de couleur ambrée; l'autre supérieure de couleur verdâtre. Pour provoquer et rendre plus complète la séparation de ces deux couches, il suffit d'agiter vivement.

Versez alors tout le produit dans une allonge à robinet et quand les deux liquides seront nettement séparés recevez la liqueur inférieure dans une capsule. Portez celle-ci dans une étuve bien

chaude : le dissolvant se volatilisera, et il restera du tannin sous la forme d'une masse spongieuse d'un blanc jaunâtre. Le liquide supérieur distillé donnera une certaine quantité d'éther qui pourra être utilisé pour une autre opération.

Lorsqu'on veut préparer une plus grande quantité d'acide tannique, on a recours au procédé suivant : Mettez la noix de galle pulvérisée à la cave, et laissez-la absorber de l'humidité pendant trois ou quatre jours.

Placez-la alors dans un vase à large ouverture, qui puisse être fermé hermétiquement; ajoutez assez d'éther alcoolique à 14° B pour former une pâte molle; laissez le tout en contact pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, disposez un morceau de toile forte de coutil, pas plus grand qu'il ne faut pour envelopper la noix de galle; débouchez le vase, détachez-en le mélange, et à l'aide de la toile, formez un pain le plus égal possible, que vous soumettrez aussitôt à la presse. Il sort une certaine quantité de matière, dont la consistance varie depuis celle d'un sirop épais jusqu'à celle du miel, ce qui dépend de la plus ou moins grande quantité d'éther que l'on a versée sur la poudre. Retirez le pain de la presse; grattez-en l'extérieur à l'aide d'une carte pour enlever le tannin qui y est resté adhérent.

Pulvérisez la noix de galle ainsi épuisée et introduisez-la de nouveau dans le vase qui a servi à la première opération; mais cette fois on la réduit en pâte à l'aide de l'éther chargé d'eau. A cet effet, 100 parties d'éther sont agitées vivement avec 6 parties d'eau; sans donner aux deux liquides le temps de se séparer, on les verse sur la noix de galle, et l'on opère comme la première fois; le liquide sirupeux qui sort de la presse est étalé avec un pinceau sur des plaques de verre ou de porcelaine; celles-ci sont portées dans une étuve chauffée à 45°; la matière se boursoufle beaucoup et laisse le tannin en feuilles légères à peine colorées.

Cette seconde méthode donne jusqu'à 66 °/₀ de tannin; mais le tannin n'est pas aussi pur que par le procédé de déplacement.

Ces deux procédés adoptés par le Codex ont été proposés par M. Pelouze et M. Leconet; en voici un troisième dû à M. Maumené qui repose sur la méthode de digestion : La poudre de noix de galle est placée dans une allonge et maintenue avec une mèche de coton; l'éther est placé dans un ballon chauffé au bain-marie; au-dessus de l'allonge et communiquant avec elle, sont deux ballons destinés à condenser les vapeurs d'éther; l'un d'eux porte un tube de sûreté; les vapeurs d'éther montent par un tube latéral, et viennent se condenser au-dessus de la noix de galle, sur laquelle elles retombent liquéfiées; une partie de ces vapeurs passe dans les ballons supérieurs, et là se condense; quand une grande partie de l'éther s'y est condensé, on ralentit le feu, et on verse un peu d'eau froide sur le ballon chauffé; les vapeurs d'éther, en se condensant, forment un vide qui aspire l'éther contenu dans les ballons supérieurs et le force à descendre sur la noix de galle. De cette façon, le lavage de la poudre se fait parfaitement, avec une grande rapidité, et sans perte d'éther. On termine l'opération comme dans les procédés précédents.

Remarque. — Dans tous ces modes de préparation, l'éther ne joue qu'un rôle indirect; il ne dissout pas le tannin, mais, par sa présence, il empêche l'eau et l'alcool de dissoudre les autres principes solubles contenus dans la noix de galle : c'est pour cela que l'on ajoute un peu d'eau et d'alcool à l'éther. D'après M. Guibourt, le meilleur dissolvant pour enlever tout le tannin de la noix de galle, serait un mélange de 20 parties d'éther anhydre et de 1 partie d'alcool à 69° centigrades.

Altérations. — Quand le tannin n'est pas conservé dans un vase bien clos et qu'il a le contact de l'air, on a vu qu'il absorbe de l'oxygène; cet oxygène le transforme peu à peu en acide carbonique et en acide gallique. Pour reconnaître la présence de cet acide on dissout le tannin; dans cette solution on ajoute un mor-

ceau de peau de bœuf épilée, et on agite de temps en temps. Si le tannin est pur, il est absorbé complétement; la solution aqueuse est insipide, et ne donne pas de coloration avec les persels de fer; si au contraire il contenait de l'acide gallique, la solution reste astringente, et donne un précipité bleu-noirâtre avec les sels de fer.

Falsifications. — On a vendu, dit M. Chevallier, en 1847, sous le nom de *tannin blanc distillé*, un liquide ne contenant aucune trace de tannin, et qui consistait en une solution d'*alun* au dixième. Ce nom de tannin distillé était fort mal choisi, car le tannin ne distille pas; il fut d'ailleurs très-facile de constater la nature de la fraude par les réactifs de l'acide sulfurique, de la potasse et de l'alumine.

Dosage. — On a proposé une foule de procédés pour doser le tannin. Voici le procédé indiqué par M. Pedroni : On fait une liqueur *tannométrique* contenant 1 gramme 402 d'*émétique* pour 1 litre d'eau distillée; cette liqueur sature exactement 2 grammes d'acide tannique On verse cette liqueur dans une burette contenant 50 centimètres cubes, et divisée en 100 parties; chaque division représente 1 centigramme d'acide carbonique.

D'un autre côté, on dissout 2 grammes de tannin dans 1 litre d'eau distillée; on verse 50 centimètres cubes de cette solution dans un vase à fond plat, on colore avec quelques gouttes de teinture de tournesol qui vire au rouge, et on ajoute peu à peu la solution d'émétique jusqu'à ce que la coloration rouge disparaisse, comme on fait pour un essai acidimétrique; le nombre de divisions de la burette employée indique la proportion de tannin pur.

Usage. — 1° L'acide tannique est très-employé dans la teinture en noir et en gris, grâce au précipité noir de tannate de fer qu'il forme et qui colore les tissus.

2° L'acide tannique ou du moins la noix de galle qui le renferme sert à préparer l'encre, dont voici une formule très-simple, mais qui donne une encre très-noire :

Noix de galle concassée...	1000
Sulfate de fer..........	500
Gomme arabique.........	500
Eau....	16 litres.

On fait une décoction de la noix de galle dans 13 litres d'eau; on passe à travers une toile; on ajoute la gomme à cette liqueur bien claire; d'autre part, on dissout le sulfate de fer dans le reste de l'eau; on mélange les deux solutions; on agite de temps en temps, et on abandonne au contact de l'air jusqu'à ce que la liqueur ait pris une belle teinte d'un noir bleuâtre. On a ainsi *l'encre double.*

3° On emploie encore le tannin pour coaguler une matière albuminoïde appelée *glaïadine*, qui existe dans les vins blancs où elle cause la fermentation visqueuse, et les fait tourner au gras.

4° Le tannin est enfin employé en médecine pour arrêter les hémorrhagies; c'est un astringent très-efficace; il resserre les tissus, épaissit et coagule le sang. Quoiqu'il se combine avec les membranes, il peut pénétrer dans l'organisme, parce que le composé formé est dissous par le sérum du sang et emporté dans l'économie.

On l'emploie rarement à l'intérieur, parce qu'il fatigue l'estomac, sous forme de pilules; la dose est de 50 à 60 centigrammes par jour.

Il est plus usité à l'extérieur en solution ou en pommade.

(*a*) Solution :	Tannin............	1
	Eau.......	de 10 à 100
(*b*) Pommade :	Tannin............	1
	Eau................	1
	Axonge...........	10 à 20

Enfin, le Dr Woillez l'a proposé contre la phthisie; il en a, dit-on obtenu de bons résultats, surtout contre les accidents de la première période.

Vu bon à imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY.

Vu et permis d'imprimer,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.